

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 877.623

Classification internationale :

N° 1.309.486

C 09 c



Procédé de fabrication de charges ou pigments modifiés en surface.

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 31 octobre 1961, à 16^h 39^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 octobre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 46 de 1962.)

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 31 octobre 1960 et 11 octobre 1961, sous le n° 37.299/1960, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des perfectionnements aux charges, pigments et matières analogues, et plus particulièrement des perfectionnements dans lesquels les propriétés superficielles de ces matières sont modifiées.

Des matières telles que par exemple des silices, du bioxyde de titane, de l'alumine, du sulfate de baryum, du carbonate de calcium, du lithopone, de la terre à porcelaine finement divisés, etc., sont utilisées dans une grande mesure dans diverses compositions et dans divers buts, tels que par exemple des charges ou des pigments. Toutefois, dans de nombreux buts, il est nécessaire ou souhaitable de modifier les propriétés superficielles de ces matières. Par exemple, dans certains cas, il peut être difficile d'obtenir une adhérence entre la charge et les autres constituants d'une composition renfermant une charge. Dans d'autres cas, il peut être souhaitable de colorer la composition. Ainsi, dans le cas de nombreuses matières synthétiques thermoplastiques ou thermodurcissables telles que par exemple les superpolyamides linéaires synthétiques, les téréphtalates de polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, les produits de condensation de phénol-aldéhyde et d'amino-aldéhyde, etc., il est souvent difficile d'obtenir une bonne coloration en utilisant les colorants ou pigments disponibles. Par conséquent, de nombreuses propositions ont été faites pour modifier la surface de ces matières finement divisées pour surmonter ces difficultés. Les traitements qui ont été utilisés ou proposés comprennent par exemple la fixation de groupes ester à la particule, son traitement par des matières telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, et autres procédés analogues. Beaucoup des procédés disponibles jusqu'à présent réalisent en fait une amélioration considérable, mais on ne peut pas dire qu'ils donnent entière satisfaction dans tous les cas, plus particulièrement lorsqu'on désire colorer la matière finement divisée ou la composition à laquelle elle doit être ajoutée.

La présente invention se propose notamment de fournir :

Une charge, un pigment, etc., modifié en surface pour être utilisé dans des compositions polymères synthétiques;

Un pigment coloré finement divisé convenant pour être utilisé comme agent de coloration dans ces compositions;

De nouvelles compositions polymères synthétiques colorées perfectionnées.

D'autres buts et caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

Suivant la présente invention, on atteint ces buts à l'aide d'un procédé consistant à traiter une charge ou pigment finement divisé par un silane ayant pour formule générale $R_nSiR'_mY_{(4-m-n)}$ où R est un groupe organique monovalent contenant au moins un groupe amine dans lequel l'azote du groupe amine est séparé de l'atome de silicium par trois atomes de carbone au moins, R' est un radical hydrocarboné monovalent, Y est un groupe alcoxy ou alcoxy substitué, n est égal à 1, 2 ou 3, m est égal à 0, 1 ou 2, et la somme (m + n) n'est pas supérieure à 3.

Dans le silane utilisé, on peut choisir le groupe R parmi un grand nombre de groupes ayant au moins un groupe amine qui peut être un groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire. Le groupe amine peut être du type R'', R''', NR''''', ou R'' et R''', qui peuvent être identiques ou différents, peuvent être des atomes d'hydrogène; des groupes alkyle tels que des groupes méthyle ou éthyle; des groupes aryle tels que des groupes phényle; des groupes hydroxyalkyle tels que des groupes hydroxyéthyle; des groupes aminoalkyle ou aminoalkyle substitués tels que $NR^aR^b(CH_2)_x$ où R^a et R^b, qui peuvent être identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène ou des groupes hydroxyalkyle, et x est un nombre entier compris entre 2 et 26 inclus; un groupe amino-aryle tel qu'un groupe aminophényle; un groupe polyaminoalkyle tel que $NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$; un

On peut naturellement hydrolyser ou cohydrolyser l'aminosilane ou le mélange d'aminosilane et d'un autre silane avant de l'appliquer à la matière à traiter.

Pour obtenir les pigments colorés ou teints de la présente invention, la charge ou pigment qui a été traité par un aminosilane est teint par un colorant approprié. Comme colorants appropriés auxquels on peut avoir recours, on peut citer ceux qui présentent un groupe ou un atome qui réagit avec un groupe amino, comme par exemple les colorants acides, et les colorants dits réactifs qui contiennent un atome d'halogène réactif ou autre atome ou groupe réactif. Habituellement, les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Comme exemples des classes de ces colorants réactifs, on peut citer des colorants contenant un radical s-triazinyle portant un ou deux atomes de chlore ou de brome directement fixés au noyau triazinique, des colorants contenant un radical pyrimidyle portant 1 ou 2 atomes de chlore ou de brome fixés directement au noyau pyrimidinique, et des colorants contenant un radical bêta-halogénopropionyle, bêta-halogénoéthylsulfonyle, bêta-halogénoéthylsulfamyle, bêta-sulfatoéthylsulfonyle, bêta-hydroxyéthylsulfonyle, chloroacétylamino, bêta-(chlorométhyl)-bêta-sulfatoéthylsulfamyle, alkyl phosphite, ou sulfone fluorure. Les colorants de ces classes peuvent être par exemple des colorants nitro ou des colorants des séries azoïques, de l'anthraquinone ou de la phtalocyanine, et peuvent être exempts de métal ou contenir un métal sous forme complexe. Des exemples particuliers de ces colorants sont décrits par les brevets britanniques n° 209.823 du 17 octobre 1922, n° 298.484 du 6 octobre 1927, n° 460.224 du 23 juillet 1935, n° 733.471 du 25 août 1950, n° 740.533 du 2 juillet 1951, n° 775.308 du 10 août 1954, n° 772.030 du 9 novembre 1955, n° 774.925 du 14 novembre 1955, n° 780.591 du 19 août 1954, n° 791.930 du 14 novembre 1955, n° 785.120 du 9 novembre 1955, n° 785.222 du 14 novembre 1955, n° 826.405 du 19 novembre 1955, et n° 838.337 du 8 avril 1957, et le brevet allemand n° 1.008.313 du 19 décembre 1955. La charge ou le pigment traité peut être teint par les procédés normaux d'utilisation de ces colorants, par exemple avec une solution aqueuse du colorant. Les pigments colorés obtenus par teinture des charges et pigments traités sont stables à l'immersion dans l'eau ou dans les solvants organiques, comme on peut facilement le voir en plongeant ces pigments pendant de longues périodes de temps au cours desquelles on voit que la couleur reste fixée sur la charge ou pigment minéral et n'est pas transférée aux solvants.

On peut utiliser les pigments teints de la présente invention pour colorer un grand nombre de matières. Ces matières comprennent des compositions polymères synthétiques à base de caoutchoucs naturels et synthétiques, le polyéthylène, le polypropy-

lène, l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, les polyesters tels que le téréphtalate de polyéthylène, etc., et les fibres synthétiques à base de polypropylène, de superpolyamides linéaires synthétiques, de téréphtalate de polyéthylène, etc.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention, et toutes les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1. — On a ajouté 1 partie de gamma-aminopropyltriéthoxysilane à 10 parties de silice broyée pure ayant une dimension particulière comprise entre 2 et 5 microns, et on a mélangé intimement la masse ainsi obtenue en la secouant dans un récipient, après quoi on a laissé la silice traitée reposer pendant seize heures. On a teint la matière ainsi obtenue avec 1 partie d'un colorant rouge obtenu par le procédé décrit dans l'exemple 4 du brevet britannique n° 785.222 précité, dissous dans 100 parties d'eau. On a effectué la coloration en mélangeant la silice traitée avec la solution aqueuse du colorant pendant une période de trente minutes à 20 °C, puis en enlevant l'excédent du colorant par lavage à l'eau. On a séché alors à l'air à 20 °C la silice colorée, qui présentait une couleur rouge vif. La couleur sur la silice a été stable au cours de l'immersion dans l'eau pendant de longues périodes de temps.

A titre de comparaison, on a teint un échantillon de la même silice non traitée par le silane d'une façon analogue en utilisant le même colorant. Dans ce cas, la totalité du colorant a été éliminée par lavage à l'eau.

Exemple 2. — On a ajouté 5 parties de gamma-aminopropyltriméthoxysilane à 50 parties d'alumine non activée de quachromatographique et on a mélangé intimement la composition en la secouant. On a laissé reposer l'alumine traitée pendant vingt-quatre heures, après quoi on l'a teinte de la façon décrite dans l'exemple 1 avec le même colorant. L'alumine de couleur rouge ainsi obtenue a été parfaitement stable pendant l'immersion dans l'eau. On a également chauffé des échantillons de l'alumine teinte dans l'acétone, la méthyl éthyl cétone, l'éthylène glycol, le monoéthyl éther, le benzène, le xylène, le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, le dichlorure d'éthylène et l'acétate de butyle. Malgré un chauffage au point d'ébullition de chaque solvant, le colorant est resté fermement fixé sur chaque échantillon de l'alumine.

Exemple 3. — On a ajouté 1 partie de delta-aminobutyl-méthyl-diéthoxysilane à 10 parties de l'alumine utilisée dans l'exemple 2, et on a mélangé intimement la composition, après quoi on l'a laissé reposer à 20 °C pendant vingt-quatre heures. L'alumine ainsi traitée a alors été teinte de la façon décrite dans l'exemple 1 avec le même colorant. Après avoir éliminé l'excédent de colorant par lavage, on a obtenu une alumine de couleur rouge vif dans laquelle le colorant était solide à l'eau.

n'a pas réagi par lavage à l'eau pour obtenir un pigment jaune.

RÉSUMÉ

A. Procédé de préparation d'une charge ou pigment modifié en surface, caractérisé par les points suivants séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à traiter une charge ou pigment finement divisé par un silane ayant pour formule générale : $R_nSIR'_mY_{(4-m-n)}$ où R est un groupe organique monovalent contenant au moins un groupe amino dans lequel l'atome d'azote du groupe amine est séparé de l'atome de silicium par trois atomes de carbone au moins, R' est un radical hydrocarboné monovalent, Y est un groupe alcoxy ou alcoxy substitué, n est égal à 1, 2 ou 3, m est égal à 0, 1 ou 2, et la somme (m + n) n'est pas supérieure à 3;

2° Le silane est un trialkoxysilane;

3° Le silane est un polyaminosilane;

4° On choisit le silane parmi le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le delta-aminobutylméthyl-diéthoxysilane, le N-phényl-N-méthyl delta-aminobutyltriéthoxysilane, le N-méthyl bêta-méthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane et le N-bêta-aminoéthyl gamma-aminopropyltriéthoxysilane;

5° On utilise le silane en une quantité comprise entre 1 et 200 % en poids environ de la charge ou pigment en cours de traitement;

6° On utilise le silane en une quantité comprise entre 10 et 100 % environ;

7° On traite également la charge ou le pigment avec un silane du type $R^sSi(OR^h)_{4-x}$ soit avant, soit simultanément, soit après le traitement par l'aminosilane;

8° Le groupe R^s est un groupe non saturé;

9° On choisit le silane entre le vinyltriéthoxysilane et le vinyl tris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane;

10° Le silane est utilisé en une quantité comprise entre 1 et 20 % en poids environ de la matière en cours de traitement;

11° On hydrolyse ou cohydrolyse l'aminosilane ou le mélange d'aminosilane et d'un autre silane avant de l'appliquer à la matière en cours de traitement.

B. A titre de produit industriel nouveau, des charges ou pigments modifiés en surface obtenus par un procédé suivant le paragraphe A ou tout procédé équivalent.

C. Procédé de préparation d'une charge ou pigment coloré, caractérisé en ce qu'il consiste à teindre une charge ou un pigment suivant le paragraphe B avec un colorant acide ou réactif.

D. A titre de produit industriel nouveau, les charges ou pigments colorés obtenus par un procédé suivant le paragraphe C ou autre procédé analogue.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL

THIS PAGE BLANK (USPTO)